

Gewone en exotische zouten

Colloïden kunnen betrouwbaar model staan om verschijnselen in vaste stoffen en vloeistoffen te onderzoeken. Recent onderzoek laat zien dat in een colloïdaal systeem ook tegengesteld geladen deeltjes realiseerbaar zijn, welke fasegedrag in evenwicht vertonen, zoals de vorming van kristallen. Hiermee is het bijvoorbeeld mogelijk om het gedrag van zouten na te bootsen. Het modelsysteem levert meteen verschillende verrassingen op, zoals het ontstaan van exotische kristallen. Vorming van zouten op een lengteschaal van colloïdale deeltjes opent niet alleen een nieuw onderzoeksveld voor fundamenteel onderzoek, maar levert ook nieuwe toepassingsmogelijkheden voor het vervaardigen van nieuwe materialen zoals elektronische inkt en fotonische kristallen.

Alfons van Blaaderen en Marjolein Dijkstra

COLLOÏDEN

Colloïdale suspensies zijn vloeistoffen waarin deeltjes met afmetingen in de orde van een duizendste millimeter zijn opgelost. Albert Einstein liet honderd jaar geleden in zijn artikel over de Brownse beweging al zien dat er een diepe natuurkundige analogie bestaat tussen *colloïdale suspensies* en *atomen in materie*. Het gebruik van colloïden heeft grote voordelen. Colloïden zijn zoveel groter en langzamer dan atomen, dat ze met speciale microscopische technieken afzonderlijk kunnen worden gevolgd. Colloïdale suspensies kunnen daarom als modelsysteem worden gebruikt om op het niveau van afzonderlijke deeltjes fundamentele processen zoals smelten en kristalliseren te bestuderen. Om met de veel grotere colloïdale deeltjes atomaire processen beter te leren begrijpen, is het vereist dat de interacties tussen de colloïden lijken op die tussen atomen en moleculen. Voor atomen geldt dat de interacties vrijwel niet in experimenten kunnen worden veranderd. Bij colloïden kunnen de interacties wel worden beïnvloed met chemische veranderingen op hun oppervlak. Een groot voordeel is dat die

chemische veranderingen goed beheersbaar zijn. Diverse systemen waarbij de interacties symmetrisch zijn, dat wil zeggen alleen repulsief tussen alle deeltjes of alleen attractief, zijn al uitvoerig onderzocht.

KRISTALLEN VAN IONEN NABOOTSEN

Tot voor kort lukte het nog niet om de wisselwerking tussen positief en negatief geladen atomen (*ionen*), zoals in keukenzout, na te bootsen met colloïden. De ladingen van de deeltjes konden niet klein genoeg gemaakt worden, met als gevolg dat de plus- en mindeeltjes elkaar veel te sterk aantrokken. De deeltjes vormden daardoor nooit de gewenste evenwichtsstructuren, maar onregelmatige samenklontering, zogeheten *aggregaten* (zie figuur 1).

Recent onderzoek laat nu zien dat kleine ladingsdichtheden op het colloïdale oppervlak eenvoudig te realiseren zijn in oplosmiddelen met een lage diëlektrische constante, zogeheten *apolaire oplosmiddelen*. Dit komt enerzijds doordat het apolaire karakter van het oplosmiddel het mogelijk maakt dat maar weinig ladingen dissociëren, en anderzijds door dichtbij een ladingsomslagpunt te werken waarbij evenveel positieve als negatieve ladingen absorberen. Het resultaat is dat interacties tussen tegengesteld geladen deeltjes klein genoeg zijn om in zo'n systeem evenwichtsfasen te verkrijgen. Dit leidt tot prachtige ionische colloïdale kristallen zoals weergegeven in figuur 2 en 3. Niet alleen de interacties tussen de deeltjes zijn nieuw, ook dat de binaire kristallen zijn opgebouwd uit deeltjes met afmetingen groter dan $1 \mu\text{m}$ is nog niet eerder vertoond. Doordat de zwaartekracht verschillend werkt op deeltjes van verschillende afmeting en samenstelling (die daarmee een verschil in massa hebben), is het vrijwel onmogelijk om een evenwicht te bereiken tussen grote deeltjes. In de colloïdale vloeistof treden al sterke attractieve wissel-

A.vanBlaaderen@phys.uu.nl



Alfons van Blaaderen studeerde scheikunde aan de Universiteit Utrecht. Hij promoveerde aan deze universiteit en studeerde later tevens natuurkunde. Hij was werkzaam als postdoc bij Bell Labs en als groepsleider bij AMOLF. Vanaf 1999 leidt hij de

groep Zachte Gecondenseerde Materie aan de Universiteit Utrecht. Zijn onderzoek richt zich op de synthese en bestudering van colloïdale modelsystemen met toepassingen in fundamentele gecondenseerde materie en fotonica.

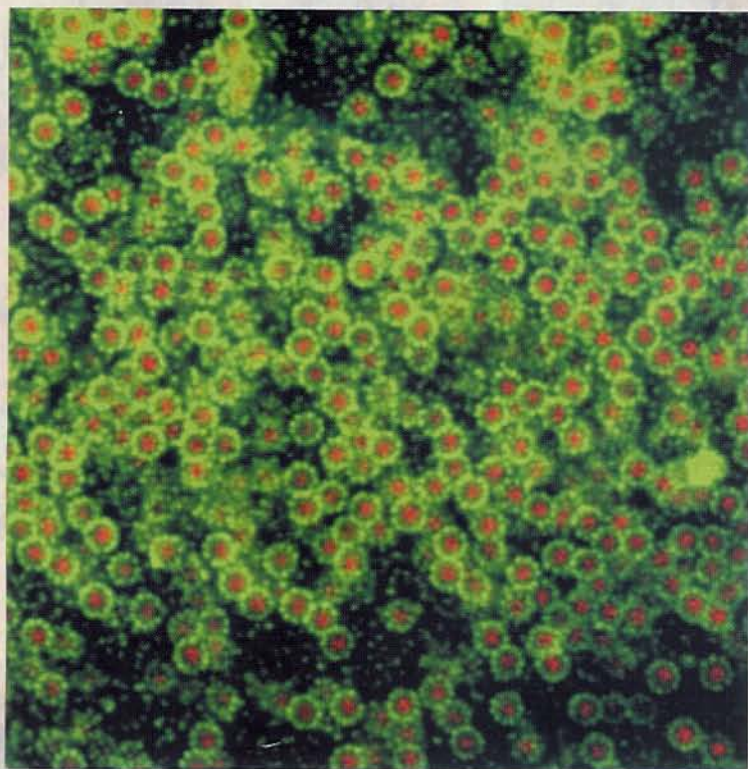
M.Dijkstra@phys.uu.nl



Marjolein Dijkstra studeerde moleculaire wetenschappen aan de Landbouww Universiteit Wageningen en experimentele natuurkunde aan de Universiteit Utrecht. Zij deed haar promotieonderzoek bij AMOLF en was postdoc in Ox-

ford, Lyon en Bristol, en onderzoeker bij Shell. Sinds 1999 is zij Universitair (hoofd)docent aan de Universiteit Utrecht. In haar onderzoek richt zij zich op computersimulaties van colloïden, vloeibare kristallen en polymeren.

maken met colloïden



Figuur 1.

Een opname met een confocale fluorescenciemicroscop (waarmee dunne optische coupes met hogere resolutie kan worden gemaakt) van aggregaten van grote, negatief geladen deeltjes (rood fluorescerend) die bedekt zijn met kleinere, positief geladen deeltjes (groen fluorescerend). De rode deeltjes hebben een diameter van ongeveer één micrometer en de groene deeltjes zijn drie maal zo klein.

werkingen op voordat kristallisatie heeft plaatsgevonden, hierdoor is de vloeistof sterk gestructureerd met veel plus/min-paren, en worden de verschillen in zwaartekracht op de afzonderlijke deeltjes sterk uitgemiddeld. Zelfs van deeltjes met een groot dichtheidsverschil van 1 g/ml (silica en PMMA) kunnen nu ionische kristallen worden gegroeid, waardoor de toepassingsmogelijkheden van dergelijke kristallen toenemen. Zo wordt het mogelijk om bij gebruik van verschillende materialen één van de deeltjes selectief te verwijderen, waardoor we het bereik van mogelijke symmetrieën en vulfracties van de kristallen nog verder kunnen uitbreiden. Dit is weer van belang voor het realiseren van een fotonisch kristal met

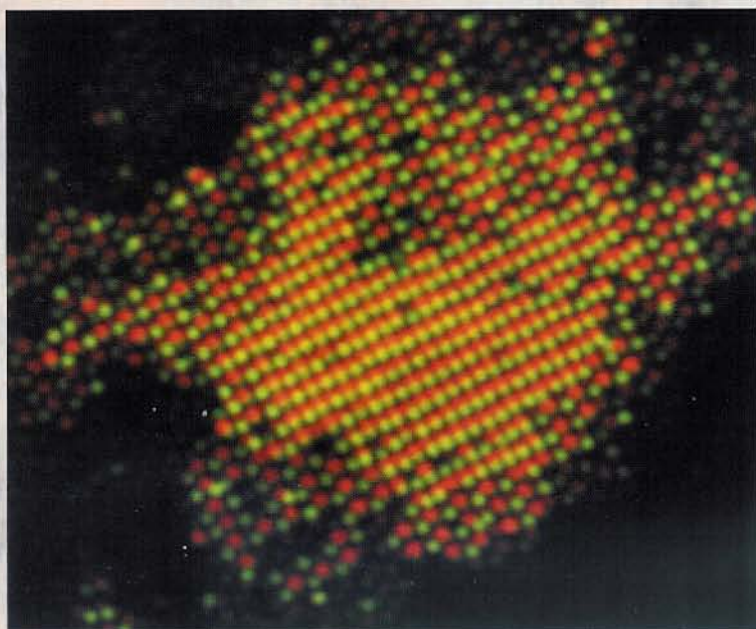
een *bandgap* in het zichtbare deel van het spectrum; dat wil zeggen een regelmatige diëlektrische structuur met een periodiciteit die een grootteorde heeft van de golflengte van licht. Echter, ook fotonische toepassingen met veel zwakkere interacties met licht kunnen baat hebben bij de nieuwe evenwichtstructuren. Een voorbeeld is een variant van elektronische inkt die berust op de lichtverstrooiing door aggregaten van micrometer grote pigmentdeeltjes met tegengestelde lading. Een beeldscherm met deze elektronische inkt wordt momenteel al op de Nederlandse markt getest als vervanger van een krant. Zowel de resolutie als het aantal grijswaarden is beduidend hoger dan die van de papieren variant.

EXOTISCHE KRISTALLEN

Deze vondst maakt nadere bestudering van kristallisatie en glasvorming van zouten mogelijk. Maar er bestaat ook een intrigerend verschil tussen colloïdale en atomaire zouten. In een atomair zoutkristal wordt de stoichiometrie (de verhouding van het aantal atomen) gedictieerd door ladingsneutraliteit. Bij zouten uit colloïden vervalt deze noodzaak doordat de tegenladingen in de omringende vloeistof van het kristal het ladingsverschil compenseren. Het is daardoor mogelijk dat een CsCl-kristal – zoals weergegeven in figuur 2 – uit deeltjes met een lading van +75 en –100 elementaire ladingen bestaat. Dit gedrag vergemakkelijkt niet alleen de vorming van bekende structuren, maar levert ook een enorm scala aan meer exotische kristallen op (zie figuur 3). Kort na onze publicatie over deeltjes met afmetingen aan de bovenkant van het colloïdale bereik [1], verscheen er een publicatie van een andere groep [2] die liet zien dat aan de onderkant van dit bereik – deeltjes met afmetingen van een aantal nanometer – het niet moeilijk is colloïdale kristallen te groeien van tegengesteld geladen nanodeeltjes [2]. De range van verschillende materialen en zelfs verschillende vormen van nanodeeltjes waaruit ionische colloïdale kristallen konden worden gegroeid is indrukwekkend. De twee publicaties [1] en [2] hebben het aantal waargenomen binaire colloïdale kristallen meer dan verdubbeld.

THEORETISCHE VOORSPELLINGEN

Het spreekt voor zich dat het voor toekomstig onderzoek heel nuttig is om de stabiliteit van de vele mogelijke structuren van tevoren te kunnen voorspellen. Een eerste aanzet is door ons geleverd door gebruik te maken van de Madelung-energie (de elektrostatistische wisselwerkingenergie) van mogelijke structuren [3]. Deze Madelung-energieën dienen opnieuw uitgerekend te worden, omdat de Coulomb-interacties tussen



Figuur 2 Een opname met een confocale microscoop van positieve (rode) en negatieve (groene) deeltjes die samen een kristal vormen met dezelfde structuur als het zout cesiumchloride (de deeltjes hebben een doorsnede van twee micrometer). Terrasvorming van verschillende kristalvlakken boven elkaar is goed te herkennen.

de colloïden exponentieel afgeschermd zijn door een ionenatmosfeer van kleine co- en tegenionen. Behalve dat deze ionenatmosfeer de energie beïnvloedt, geeft deze, zoals al gezegd, ook intrigerende extra vrijheden voor de stoichiometrie van colloïdale zouten. Ook de grootteverhoudingen van de colloïden kunnen veel extremer gekozen worden dan in zoutkristallen. De enorme diversiteit van kristalstructuren hangt op een zeer gecompliceerde manier af van pakkingeffecten (de bollen mogen elkaar niet overlappen), de elektrostatiche

interacties, en de ladings- en grootteverhoudingen van de colloïden. Met behulp van recente computersimulaties is onlangs voorspeld dat in een systeem waarin de positief geladen colloïden drie keer kleiner zijn dan de negatieve, kristalstructuren van gewone zouten met gewone kristalstructuren gevormd worden, en ook nieuwe exotische zouten waarin elk groot deeltje omringd wordt door vier, zes of acht kleine deeltjes. Omdat de gebruikte interactiepotentialen een benadering zijn, is het zeer verrassend dat verschillende van deze kristalstructuren, die niet voorkomen bij atomen en moleculen, experimenteel zijn waargenomen (zie figuur 3).

NIEUWE STRUCTUUR

Ondanks de genoemde verschillen zijn door observaties aan colloïdale zouten de eerste nieuwe vindingen die direct relevant zijn voor 'gewone' zouten al gedaan. Het betreft hier de vondst van een nieuwe kristalfase in een veel bestudeerd modelstelsel voor zouten, het zogeheten *restricted primitive model* [4]. In dit model worden ionen als positief en negatief geladen harde bollen voorgesteld in een continu medium. Met behulp van computersimula-

ties hebben we aangetoond dat er in het fasendiagram van dit modelsysteem een gebied is waar een kristal met de CuAu-structuur stabiel is. Het bestaan van CuAu kon voorspeld worden doordat we deze structuur experimenteel hadden waargenomen als colloïdale kristal.

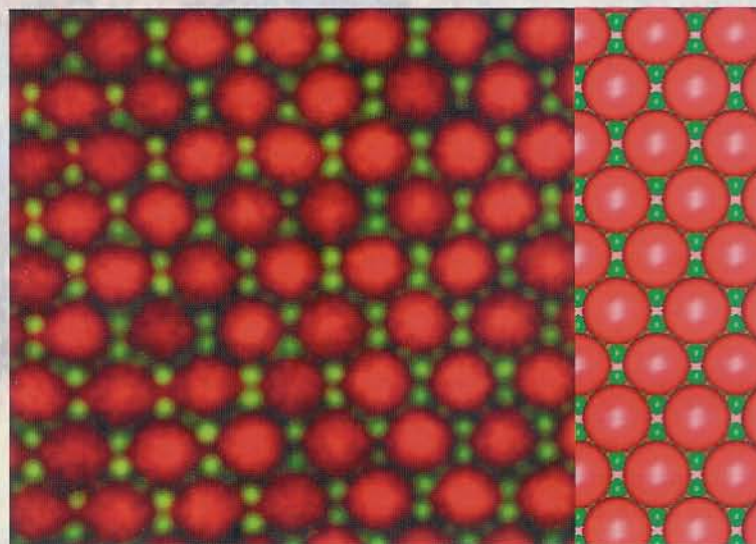
SMELTEN MET EEN ELEKTRISCH VELD

De colloïdale zouten zijn een onderdeel van de zachte gecondenseerde materie omdat het aantal bindingen per volume $\sim 10^{10}$ maal kleiner is dan in een atomaire kristal. Dit maakt het vrijwel onmogelijk om keukenzout met een elektrisch veld te laten smelten, terwijl dit bij colloïdale zouten heel eenvoudig is. Tijdens dit smelten hebben we ontdekt dat bij hoge volumefracties aan tegengestelde deeltjes er een interessante veldgeïnduceerde glasovergang optreedt, terwijl bij lagere volumefracties de deeltjes zichzelf ordenen in banen van deeltjes die dezelfde kant op lopen. Dit is een vorm van een eerste-orde faseovergang die ver buiten evenwicht optreedt. Dergelijke patroonvorming is al wel in computersimulaties en met theorieën voorspeld, maar nog niet experimenteel waargenomen.

Deze eerste resultaten maken duidelijk dat de plus/min-interacties tussen colloïden zullen leiden tot verdere fundamentele inzichten in het gedrag van zouten. De materiaalwetenschap heeft er een krachtig nieuw handvat bij gekregen om verschillende stoffen te ordenen op een breed gebied van lengteschalen en symmetrieën.

REFERENTIES

- 1 M.E. Leunissen, C.G. Christova, A.-P. Hynninen, C.P. Royall, A.J. Campbell, A. Imhof, M. Dijkstra, R. van Roij en A. van Blaaderen, *Nature* **437** (2005), 235–240.
- 2 E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, N.A. Kotov, S. O'Brien en C.B. Murray, *Nature* **439** (2006), 55–59.
- 3 A.-P. Hynninen, C.G. Christova, R. van Roij, A. van Blaaderen en M. Dijkstra, *Physical Review Letters* **96** (2006), 138308.
- 4 A.-P. Hynninen, M. E. Leunissen, A. van Blaaderen en M. Dijkstra, *Physical Review Letters* **96** (2006), 018303.



Figuur 3 Een opname (links) met een confocale microscoop van een kristalvlak van negatieve deeltjes met een diameter van één micrometer (rood) en positieve deeltjes die drie maal zo klein zijn (groen). In dit colloïdale zoutkristal is elk groot deeltje omringd door zes kleine deeltjes. Het model (rechts) is verkregen uit een voorspelling van deze structuur en toont hetzelfde kristalvlak als het echte kristal links.